

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-264111

(43)Date of publication of application : 11.10.1996

1)Int.Cl.

H01J 9/02

H01J 1/30

1)Application number : 07-065714

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

2)Date of filing : 24.03.1995

(72)Inventor : ITO JUNJI  
OKANO TAKESHI

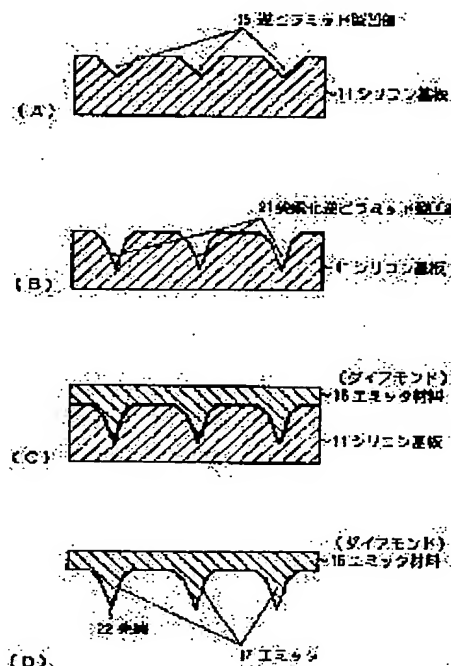
## 1) MANUFACTURE OF COLD ELECTRON EMITTING ELEMENT

### 1)Abstract:

PROPOSE: To provide a cold electron emitting element which has an emitter where the apex angle of the tip is small and the tip is sharp and small.

INSTITUTION: A silicon substrate 11, where a reverse pyramid type recess 15 consisting of four side faces in (111) face azimuth is made in advance, is soaked in hydrofluoric acid solution. Next, the silicon substrate is scratchedly processed in acetone solution containing diamond fine powder, by ultrasonic vibration method, and then the silicon substrate 11 is soaked and anisotropically etched in tetramethylammonium hydroxide solution so as to form sharpened reverse pyramid type recesses.

Diamond being emitter material 16 is made in the sharpened reverse pyramid type recess 21 by chemical vapor growth method, and then the silicon substrate 11 is removed, thus an emitter 17 for a cold electron emitting element, which has a sharp tip is manufactured.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-264111

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01J 9/02

識別記号

F I

H01J 9/02

B

C

1/30

1/30

C

審査請求 有 請求項の数15 O L (全6頁)

(21) 出願番号

特願平7-65714

(22) 出願日

平成7年(1995)3月24日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 伊藤 順司

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 岡野 健

東京都調布市入間町3-11-13 サンビレッジ成城B-101

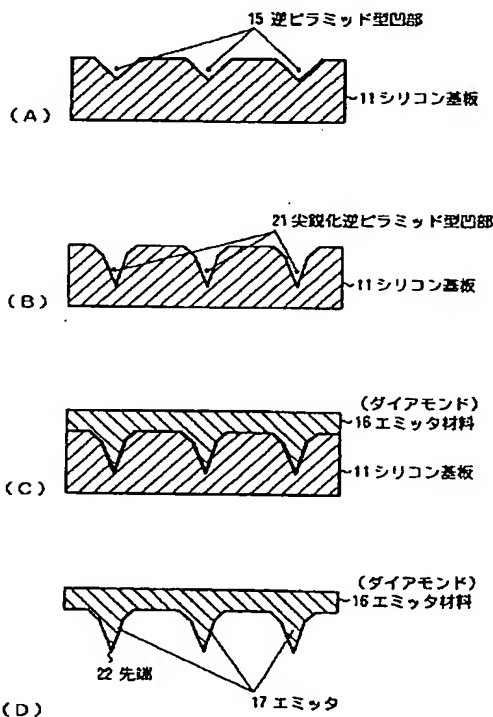
(74) 指定代理人 工業技術院電子技術総合研究所長

(54) 【発明の名称】 冷電子放出素子の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 先端頂角が小さく、尖鋭かつ小型なエミッタを持つ冷電子放出素子を提供する。

【構成】 予め(111)面方位の四つの側面から成る逆ピラミッド型凹部15の形成されたシリコン基板11を弗酸溶液に浸漬する。次いで、ダイヤモンド微粉末を含有したアセトン溶液によりシリコン基板を超音波振動法で傷付け処理した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液中にシリコン基板11を浸漬して異方性エッチングし、尖鋭化逆ピラミッド型凹部21を形成する。尖鋭化逆ピラミッド型凹部21中にエミッタ材料16であるダイヤモンドを化学気相成長法で形成した後、シリコン基板11を除去し、尖鋭な先端22を有する冷電子放出素子用エミッタ17を作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エミッタ先端に電界を集中させることで該エミッタから冷電子を放出させる冷電子放出素子の作製方法であって；予め (111) 面方位の四つの側面から成る逆ピラミッド型凹部の形成されたシリコン基板を表面酸化膜除去溶液に浸漬する表面酸化膜除去工程と；高硬度微粉末を含有し、該シリコン基板を少なくとも物理的、化学的に損傷し難い溶液中に該シリコン基板を浸漬して該溶液を該シリコン基板に対し相対的に振動させ、該高硬度微粉末により上記逆ピラミッド型凹部の側面を傷付ける傷付け処理工程と；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液中に該シリコン基板を浸漬し、上記逆ピラミッド型凹部をさらに異方性エッチングし、尖鋭化逆ピラミッド型凹部を形成するエッチング工程と；該尖鋭化逆ピラミッド型凹部中にエミッタ材料を充填的に形成するエミッタ材料充填工程と；該エミッタ材料の充填後、上記シリコン基板を除去する工程と；を含んで成る冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の作製方法であって；上記エッチング工程後で上記エミッタ材料充填工程前に上記尖鋭化逆ピラミッド型凹部の形成された上記シリコン基板を洗浄、乾燥する工程を含むこと；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の作製方法であって；上記表面酸化膜除去工程、上記傷付け処理工程、そして上記エッチング工程を単位連続工程群とし、該単位連続工程群を複数回繰返すこと；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記表面酸化膜除去溶液は弗酸溶液であること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 5】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記高硬度微粉末はダイヤモンド微粉末であること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 6】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記高硬度微粉末の平均粒子径は  $0.1\mu\text{m}$  から  $0.5\mu\text{m}$  までであること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 7】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記高硬度微粉末を含有し、上記シリコン基板を少なくとも物理的、化学的に損傷し難い溶液はアセトン溶液であること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 8】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記傷付け処理工程において上記溶液を上記シリコン基板に対し相対的に振動させるために超音波振動を用いること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 9】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記傷付け処理工程において上記溶液を上記シ

リコン基板に対し相対的に振動させるのに代え、該溶液を攪拌すること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 10】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記尖鋭化逆ピラミッド型凹部中に充填されるエミッタ材料は高融点金属であること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 11】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記尖鋭化逆ピラミッド型凹部中に充填されるエミッタ材料はダイヤモンドであること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 12】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記尖鋭化逆ピラミッド型凹部中にエミッタ材料を充填的に形成する工程は、該尖鋭化逆ピラミッド型凹部中にエミッタ材料を化学気相成長させる工程であること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 13】 請求項 1、2 または 3 記載の作製方法であって；上記エミッタ材料の充填後、上記シリコン基板を除去する工程は、該シリコン基板を水酸化カリウム溶液に浸漬することで該シリコン基板を溶解、除去する工程であること；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 14】 エミッタ先端に電界を集中させることで該エミッタから冷電子を放出させる冷電子放出素子の作製方法であって；予め (111) 面方位の四つの側面から成る逆ピラミッド型凹部の形成されたシリコン基板を弗酸溶液中に浸漬し、表面酸化膜を除去する工程と；平均粒子径  $0.1\mu\text{m}$  から  $0.5\mu\text{m}$  までのダイヤモンド微粉末を含有するアセトン溶液中に該シリコン基板を浸漬し、該アセトン溶液を超音波振動により振動させ、該ダイヤモンド微粉末により上記逆ピラミッド型凹部の側面を傷付ける傷付け処理工程と；溶液濃度 15%、溶液温度  $90^\circ\text{C}$  のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液中に該シリコン基板を浸漬し、上記逆ピラミッド型凹部をさらに異方性エッチングして尖鋭化逆ピラミッド型凹部を形成するエッチング工程と；該尖鋭化逆ピラミッド型凹部の形成された上記シリコン基板を純水及びアセトンを用いて洗浄、乾燥する工程と；該尖鋭化逆ピラミッド型凹部中にエミッタ材料としてのダイヤモンドを化学気相成長させる工程と；該ダイヤモンドの充填後、上記シリコン基板を水酸化カリウム溶液に浸漬し、該シリコン基板を溶解、除去する工程と；を含んで成る冷電子放出素子の作製方法。

【請求項 15】 請求項 14 記載の作製方法であって；上記表面酸化膜除去工程、上記傷付け処理工程、そして上記エッチング工程を単位連続工程群とし、該単位連続工程群を複数回繰返すこと；を特徴とする冷電子放出素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、特にフラットパネルディスプレイ (F P D) 型の画像表示装置や光プリンタ、電子顕微鏡、電子ビーム露光装置等々、種々の電子ビーム利用装置の電子源ないし電子銃として、あるいはまた簡単な場合、単なる照明ランプ等の超小型照明用電子放出源としても用い得る冷電子放出素子の作製方法に関し、特にそのエミッタ (冷陰極ないしカソードとも呼ばれる) の先端を尖鋭化することに好適な作製方法に関する。

#### 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】現在なお、唯一汎用されている真空管と言っても良い陰極線管 (カソードレイチューブ: C R T) に認められるように、カソードに大きな熱エネルギーを与えて熱電子放出を起こすのではなく、金属表面に対し一般に  $10^6 \sim 10^7$  V/cm 以上の強電界を印加することで当該金属表面から冷電子 (電界放出電子とか強電界放出電子とも呼ばれる) の放出を起こさせるタイプの電界放出型電子放出素子、すなわち冷電子放出素子の研究も、昨今、富みに盛んになってきている。こうしたタイプの素子が各所で実用化されれば、C R T 等におけるカソード加熱用ヒータに要するような極めて大きな電力消費を伴う熱エネルギーが不要となり、素子自体も極めて小型になり得るので、応用デバイスの消費電力も大いに低減し、筐体も飛躍的に小型化 (薄型化)、軽量化する。

【 0 0 0 3 】しかるに、電場はポアソンの方程式に支配されるため、冷電子放出端となるエミッタ先端をできるだけ尖鋭化し (エミッタ頂角をできるだけ小さくし)、電界集中を局所化すればする程、比較的低い引き出し電圧でも効率的に電界放出を起こすことができ、実用化はより現実性を増す。そこで従来においても、エミッタ先端を如何にして尖鋭化するかにつき、種々の工夫が為されてきた。その中に、エミッタを再現性良く、かつまた材料的な制約も少なく作製できる手法として、図 2 に示すようなモールド法と呼ばれる従来法がある。

【 0 0 0 4 】作成過程を順を追って説明すると、まず図 2 (A) に示すように、シリコン基板 11 の面方位 (100) の主面上に  $0.3 \mu\text{m}$  厚程度の熱酸化膜 (シリコン酸化膜) 12 を形成し、その上にフォトレジスト 13 を形成した後、図 2 (B) に示す通り、面内一次元方向あるいは面内二次元方向に適当なピッチで飛び飛びに複数の正方形開口が整列するように、当該フォトレジスト 13 を一般的なリソグラフィ技術によってパターニングする。各正方形開口は、次のエッチング工程を減ることにより若干の寸法差は出るものの、最終的に形成されるそれぞれピラミッド形状 (四角錐形状) の各エミッタの底面にはほぼ相当する。

【 0 0 0 5 】このようにパターニングしたフォトレジスト 13 をエッチングマスクとして、例えば緩衝弗酸を用いる等したこれも公知のリソグラフィ技術を適用してシリコン酸化膜 12 をエッチングし、図 2 (C) に示すようにシリコン基板 11 の表面を露呈する開口 14 を開ける。その状

態で、水酸化カリウム (KOH) 溶液中にて異方性エッチングを行なうと、図 2 (D) に示すように、各開口 14 を介して露呈したシリコン基板 11 には、4 回対象の (111) 面を各側面とする逆ピラミッド型 (逆四角錐型) の凹部 15 が形成される。

【 0 0 0 6 】その後、例えば弗酸溶液に浸漬する等してシリコン基板 11 の表面上に残っている熱酸化膜 12 及びフォトレジスト 13 を除去すると、図 2 (E) に示されるようなエミッタ作製用モールド (鋳型) が完成する。そこで次いで、図 2 (F) に示すように、エミッタを作製すべきエミッタ材料 16、例えば高融点金属とかダイヤモンドを各逆ピラミッド型凹部 15 内に一連に充填する。ただ、高融点金属よりも、どちらかと言えばダイヤモンドが好まれる。その側面が負の電子親和力を持つ (111) 面となり、化学的、物理的にも極めて安定だからである。また、充填手法として望ましい手法には、例えば熱フィラメント CVD (化学気相成長法) がある。

【 0 0 0 7 】その後、例えば水酸化カリウム溶液に浸漬してシリコン基板 11 を溶解、除去する等、シリコン基板 11 を除去すれば、図 2 (G) に示すように、それぞれ先端 18 がある程度鋭く尖ったエミッタ 17 を形成することができる。

#### 【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】こうした従来法にも、(a) 原則としてエミッタ材料 16 に制約は少なく、多様な材料が使用できる、(b) 従って上述のように、高融点金属の外、エミッタ材料として電気特性的には望ましいが化学的、物理的に極めて安定であるがため、むしろ他の加工手法では加工し難いダイヤモンドエミッタ等も作製できる、(c) 鋳型形状がシリコン基板の面方位に依存するために精度が良く、作製されるエミッタ形状の再現性、均一性に優れている、等の利点がある。

【 0 0 0 9 】しかし、逆に言うと、シリコン基板の面方位に依存して形成された鋳型を用いる場合、作製されるエミッタの頂角は必然的に  $70^\circ$  程度となり、頂角をより小さくしたくても、より急峻な側面を持つピラミッド形状は得ることができない。また、エミッタ先端における曲率半径 (一般には尖鋭度に直接関与し、小さい程良い) も、厳密な測定は難しいが、概略  $1000 \text{ \AA}$  程度に留まっていた。

【 0 0 1 0 】さらに、この種の冷電子放出素子は、原理的には単一エミッタでも素子として動作可能ではあるが、実用的な見地からは、単位面積当たりの高い電子流密度を得るために、複数個ないし多数個のエミッタを高密度で集積形成することが要求される。これを満たすには当然、各エミッタの底面四角形の面積が小さい程、換言すれば当該底面四角形の一辺の長さが短い程、隣接するエミッタ間の間隔を小さくできるので良いことになる。しかし上述した従来法では、既述のようにシリコン基板の面方位に従ってのみ、ほぼ一義的に頂角が決定さ

れてしまうので、ピラミッド型エミッタ17の高さ（逆ピラミッド型凹部15の深さ）を十分取ろうとすると底面四角形の一辺の寸法を余り小さくすることはできず、実用的な素子として必要な高さを取るためには当該底面四角形の一辺寸法はせいぜい20数 $\mu\text{m}$ 、どんなに小さくしても10数 $\mu\text{m}$ 程度が限界であった。

【0011】本発明はこうした点に鑑みてなされたもので、上述した従来法の長所はそのままに、より尖鋭な先端を持ち、占有面積もより小さい冷電子放出素子用エミッタを持つ冷電子放出素子を作製せんとするものである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】しかるに、上記の目的を達成するためになされた本発明でも、既に図2(E)に示したように、シリコン基板の一主面にそれぞれ(111)面方位の四つの側面から成る逆ピラミッド型凹部を形成する所までは、既述した従来法におけると同様の手順に従って良い。言い換えると本発明の特徴的な作製工程は、予め(111)面方位の四つの側面から成る逆ピラミッド型凹部の形成されたシリコン基板を出発部材とし、これに

対して施される。

【0013】まず、上記の出発部材であるシリコン基板を表面酸化膜除去溶液、好ましくは弗酸容積に適当時間、好ましくは例えば10分間程、浸漬し、逆ピラミッド型凹部の側面に自然形成されているかも知れない表面酸化膜を除去し、結晶表面を露呈させる。既述したように、出発部材が図2に即して説明した工程に従って作製されたシリコン基板であり、図2(E)の構造を得るためのその前の図2(D)の工程で残存していたシリコン酸化膜12やその上のフォトリジスト13を除去するために弗酸溶液を用いており、かつ、その後、大気環境等の汚染環境に晒されていなければ、この本発明の最初の工程である表面酸化膜除去工程に関する限り、当該前工程における弗酸溶液への浸漬工程で兼ねることもできる。ただし浸漬時間に関しては任意で、上記した時間より長目に採る方が好ましいこともある。

【0014】次いで、適当なる平均粒子径、好ましくは平均粒子径0.1 $\mu\text{m}$ から0.5 $\mu\text{m}$ までで高硬度の微粉末、好ましくはダイヤモンド微粉末を含有し、かつシリコン基板を少なくとも物理的、化学的に損傷し難い溶液、好ましくはアセトン溶液中で適当時間、好ましくは60分間程、超音波洗浄等の物理的ないし機械的振動方法により洗浄処理する。この洗浄処理工程は、溶液中に高硬度微粉末を混入して行なわれるので、逆ピラミッド型凹部の各側面の研磨処理工程、ないしもっと積極的には傷付け処理工程と言える。なお、シリコン基板を少なくとも物理的、化学的に損傷し難い溶液とは、もちろん、全く損傷しない溶液をも含む。また、超音波振動法によるのが簡易かつ均一な傷付け処理ができるので望ましいものの、機械的な溶液攪拌手法等も採用することがで

きる。

【0015】上記の傷付け処理工程の後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液（以下、TMAH溶液と略称）により異方性エッチングを施す。エッチング条件は、好ましくは溶液濃度15%、溶液温度90℃で適当時間、好ましくは一分間程度である。

【0016】このような工程を減ることにより、出発部材における逆ピラミッド型凹部は、深さ方向の途中からさらに急峻に傾く側面によって規定され、凹部の底での対向側面のなす角度は40°を下回り、ほぼ30°程度にまで尖鋭化され得る。この理由は、今の所確証はないものの、おそらくは逆ピラミッド型凹部の最深底部の近傍が(111)面ではなく、より高次の(301)面となったが故と思われる。

【0017】本発明に従ってこのような尖鋭化逆ピラミッド型凹部を持つ鋳型が完成したならば、その後は必要に応じ、純水やアセトン等の洗浄溶液を用いての洗浄工程や乾燥工程を付与してから、再び従来法と同様の工程に戻って良く、当該凹部をエミッタ材料で充填する。これに関し好ましいのは、化学気相成長法により高融点金属、望ましくはダイヤモンドを凹部側面上に成長させることである。エミッタ材料充填後は、例えば水酸化カリウム溶液に浸漬しての溶解、除去等、適当なる手法でシリコン基板を除去すれば、本発明に従って作製された冷電子放出素子用エミッタを得ることができる。

【0018】本発明者はまた、上述した表面酸化膜の除去工程、逆ピラミッド型凹部側面の傷付け処理工程、そして異方性エッチング用TMAH溶液を用いてのエッチング工程を一組の単位連続工程群とし、この単位連続工程群を二回以上、必要回数繰返す方法も提案する。これにより、最終的に形成されるエミッタの頂角を尖鋭に保ったまま、逆ピラミッド型凹部の深さを深く取ることができる。

【0019】もちろん、シリコン基板に形成する逆ピラミッド型凹部の数やピッチは任意設計的な事項である。エミッタはただ一個であっても原理的には冷電子放出素子として動作させることができる。しかし、より一般的には既述のようにエミッタを多数個集積する。そしてこの場合、本発明に従うと、上述のようにピラミッド型エミッタの頂角を最小でほぼ30°程度にまで十分小さくできるので、ピラミッドの高さを十分に取っても裾野の底面四角形の一辺寸法は小さく留めることができる。従って、隣接するピラミッド同士をより近付けることができるようになり、既述した従来法に従う場合よりも高密度化を図ることができる。

#### 【0020】

【実施例】以下、図1に即し、本発明に従う実施例につき説明する。ただし、図1は本発明により従来法に追加されるか変更される特徴的な工程群をのみ示しており、図1(A)に示されるように、本発明の適用される出発部

材としてのシリコン基板11は、予め(111)面方位の四つの側面から成る逆ピラミッド型凹部15の形成されたシリコン基板である。すなわち、図1(A)に示されているシリコン基板11は、例えば既に説明した図2(A)～図2(E)までの工程に従って作製された逆ピラミッド型凹部15を有するシリコン基板11であって良い。

【0021】本発明のこの実施例では、このように予め逆ピラミッド型凹部15の形成されているシリコン基板11を、まず弗酸溶液中に10分間程、浸漬し、基板表面や逆ピラミッド型凹部15の側面に自然形成されているかも知れないシリコン酸化膜を除去する。ただし、出発部材としてのシリコン基板11が、図2に即して説明された従来法により形成されたものであって、図2(E)の一工程前の図2(D)の工程で残存していたシリコン酸化膜12やその上のフォトレジスト13を除去するために弗酸溶液を用いており、かつ、その後、大気等の汚染環境に晒されていなければ、本実施例の最初の工程である表面酸化膜除去工程は、当該前工程における弗酸溶液への浸漬工程で兼ねても良い。浸漬時間に関しても原則としては任意で、上記した時間より長目に採る方が好ましいこともある。

【0022】次いで、適当なる平均粒子径、好ましくは平均粒子径  $0.1\mu\text{m}$  から  $0.5\mu\text{m}$  のダイヤモンド微粉末を含有するアセトン溶液中にて超音波洗浄する。ただし、この洗浄処理工程は、溶液中にダイヤモンド微粉末を混入して行なわれるので、逆ピラミッド型凹部15の各側面の研磨処理工程、ないしもっと積極的には傷付け処理工程となる。

【0023】この傷付け処理工程の後、TMAH溶液により異方性エッチングを施す。エッチング条件は、好ましくは溶液濃度15%、溶液温度 $90^{\circ}\text{C}$ で一分間程度である。

【0024】このような工程を減ることで、図1(B)に示されるように、出発部材における逆ピラミッド型凹部15は、深さ方向の途中からさらに急峻に傾く側面によって規定され、凹部の底での対向側面のなす角度が少なくとも $40^{\circ}$ 以下、最小ではほぼ $30^{\circ}$ 程度にまで尖鋭化された尖鋭化逆ピラミッド型凹部21となったことが確認され、先端曲率半径も  $500\text{\AA}$ 以下にまでなっていた。この理由は、今の所は定量的検証はなされていないが、おそらくは逆ピラミッド型凹部の最深底部の極く近傍が(111)面ではなく、より高次の(301)面となったが故と思われる、また、上記の傷付け処理工程とこの異方性エッチング工程との相乗効果により、従来法よりも深く、かつ、先端曲率半径の小さい良好な尖鋭化逆ピラミッド型凹部形状が得られたものと思われる。

【0025】このような尖鋭化逆ピラミッド型凹部21を持つ鋳型が完成したならば、その後は必要に応じ、純水やアセトン等の洗浄溶液を用いての洗浄工程や乾燥工程を付与してから、再び従来法と同様の工程に戻って良

く、図1(C)に示すように当該尖鋭化逆ピラミッド型凹部21をエミッタ材料16で充填する。これに関し好ましいのは、化学気相成長法により高融点金属、好ましくはダイヤモンドを凹部側面上に成長させることである。

【0026】そして、このエミッタ材料16の充填後、例えば水酸化カリウム溶液に浸漬してシリコン基板11を溶解、除去するとか、あるいは図示しない適当なる機械的剥離方法等、適当なる除去手法でシリコン基板11を除去すれば、図1(D)に示されるように、本発明に従って作製された冷電子放出素子用エミッタ17を得ることができる。

【0027】このようにしてモールド成形されたエミッタ17は、モールド形状に良く整合しており、頂角は最小ではほぼ $30^{\circ}$ 程度にまで尖鋭化し、先端22の曲率半径も  $500\text{\AA}$ 以下となっていた。これはもちろん、既述した従来法により作製されたものに比し、遥かに優れた値である。また、ダイヤモンド微粉末を含有する溶液を用いての傷付け処理工程は、異方性エッチング工程との相乗効果により逆ピラミッド型凹部の最深部の尖鋭化に寄与するだけではなく、エミッタ材料16を尖鋭化逆ピラミッド型凹部21内に例えば化学気相成長法により成長させる場合には、その成長の「核」を形成し易くし、モールド形状に対し最終的に形成されるピラミッド型エミッタ17の形状整合性を良好にする働きもあるように思われる。

【0028】いずれにしても本発明により形成されたエミッタ17はその頂角が小さくなるので、電界集中効果が高まるのみならず、エミッタ17の高さ(尖鋭化逆ピラミッド型凹部21の深さ)を素子として必要な寸法に取る場合、同じ要求高さであるならば図2に即して説明した従来法に比し、裾野の底面四角形の一辺寸法は相当小さくできる。例えば従来法によった場合、底面寸法を $20\mu\text{m}$ 程度とした時のエミッタ高さと同じ高さを得るにも、本発明によった場合には底面寸法は  $6\mu\text{m}$ 程度で済んだ。これは当然、原理的に単一エミッタでの動作を図る素子として小型化を図ることができるので望ましいし、より実用的に、エミッタ17を複数個(多数個)集積した冷電子放出素子を構築するに際し、その集積密度を高め、素子の小型化を図る上で極めて有利である。

【0029】なお、上述した表面酸化膜除去工程、逆ピラミッド型凹部側面の傷付け処理工程、そしてTMAH溶液を用いての異方性エッチング工程を一組の単位連続工程群とし、この単位連続工程群を二回以上、必要回数繰返す方法も提案する。これにより、繰返し回数に応じ、最終的に形成されるエミッタの頂角を尖鋭に保ったまま、逆ピラミッド型凹部の深さ、ひいては最終的に形成されるエミッタ17の高さを必要な寸法に調整することができる。

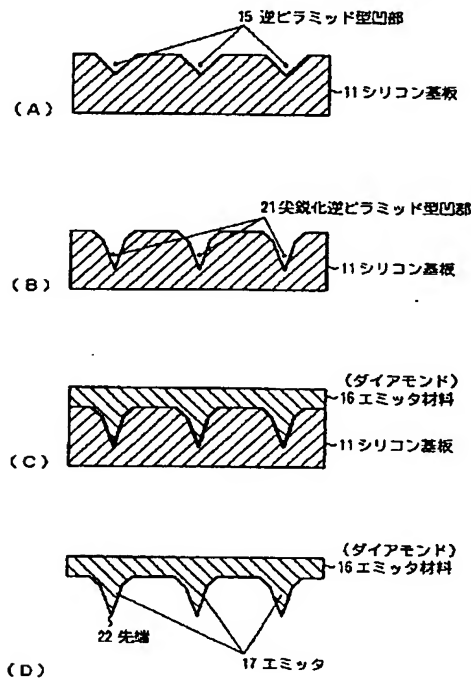
【0030】以上、本発明の一実施例につき説明したが、本発明の要旨構成に即する限り、当業者にとっての任意の改変は自由である。例えば上記の実施例では尖鋭

化逆ピラミッド型凹部21の側面の傷付け処理工程においてダイヤモンド微粉末を利用したが、他の高硬度微粉末により代替も可能である。微粉末の分散媒も、アセトン溶液には限らず、少なくともシリコン基板11を物理的、化学的に損傷し難い溶液であれば良い。エミッタ材料16についても、ダイヤモンドが望ましいものの、他の高融点金属であっても良い。

#### 【 0 0 3 1 】

【発明の効果】本発明によると、極めて尖鋭な先端のエミッタを持つ冷電子放出素子を再現性良く提供できる。尖鋭なエミッタ先端は電界集中効率を高め、結局は冷電子放出素子としての動作効率を高める。省電力にも繋がる。また、アスペクト比の高い（底面寸法に対する高さ寸法比の高い）エミッタ形状を得ることができるので、必要とする高さが同じならば従来法によって作製された場合よりも底面寸法の小さなエミッタを作製でき、素子寸法を小型化できる。要すればエミッタを多数個集積する際にも、隣接するエミッタ同志をずっと近付けること

【図 1】



ができ、高い集積密度を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明作製方法の一実施例における工程群の説明図である。

【図 2】従来の作製方法に従いピラミッド型エミッタを持つ冷電子放出素子を作製する場合の工程順に従った説明図である。

#### 【符号の説明】

- 11 シリコン基板,
- 12 シリコン酸化膜,
- 13 フォトレジスト,
- 14 開口,
- 15 逆ピラミッド型凹部,
- 16 エミッタ材料,
- 17 エミッタ,
- 21 尖鋭化逆ピラミッド型凹部,
- 22 エミッタ先端.

【図 2】

